

⑫ 公開特許公報(A)

平4-11658

⑤Int. Cl.⁵C 08 L 83/04
C 08 K 3/04
H 01 B 1/20

識別記号

LRX

庁内整理番号

6939-4J
7167-4J
7244-5G

⑬公開 平成4年(1992)1月16日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭発明の名称 導電性シリコーンゴム組成物

⑯特 願 平2-113424

⑰出 願 平2(1990)4月27日

⑱発明者 渡 辺 聡 志 東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコーン株式会
社内⑲出 願 人 東芝シリコーン株式会 東京都港区六本木6丁目2番31号
社

⑳代 理 人 弁理士 須山 佐一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

導電性シリコーンゴム組成物

2. 特許請求の範囲

カーボンブラックを含有する導電性シリコーン
ゴム組成物において、前記カーボンブラックは、ヨウ素吸着量が50mg
/g以下で、かつ DBP吸油量が 200ml/100g 以上の
ファーネスブラックであることを特徴とする導電
性シリコーンゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は、導電性を有するシリコーンゴム組
成物に係り、さらに詳しくはカーボンブラック分
散系導電性シリコーンゴムの架橋速度および架橋
密度を向上させたシリコーンゴム組成物に関する。

(従来技術)

従来から、硬化してシリコーンゴムとなるシリ
コーン組成物はよく知られており、その耐候性、耐熱性、耐寒性、電気絶縁性等の優れた性質を利
用して、電気電子部品のポッティング材、コーテ
ィング材、型取り用等の成形材料等に幅広く使用
されている。また、本来絶縁材料であるシリコー
ン組成物に導電性を付与して使用することも行わ
れている。上述したように、シリコーン組成物に導電性を
付与する方法としては、一般的には導電性カーボ
ンブラックを配合する方法が知られている。例え
ば特開昭 54-139859号公報には、40～100m²/gの
比表面積を有するファーネスブラックとアセチレ
ンブラックを併用した導電性オルガノポリシロキ
サンエラストマーが記載されており、また同 55-
120656号公報には表面積が 900m²/g以上で、中空
のシェル状粒子が存在するカーボンブラックを配
合した液状オルガノポリシロキサン組成物が、同
55-108455号公報にはカーボンブラックと導電性
繊維を併用した押出成形型液状オルガノポリシロ
キサン組成物が、さらに同 56-120761号公報には
比表面積 80m²/g以上のカーボンブラックを用いた

シリコーンゴム組成物が記載されている。

上述したような導電性付与の目的で使用するカーボンブラックは、その製造方法によりサーマルブラック、ファーネスブラック、アセチレンブラック等の種類に分類されるが、いずれも微量の硫黄を含有している。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記硫黄は、硬化性を有するシリコーン組成物の架橋反応を阻害する因子となることが周知である。このため、カーボンブラックを充填剤として用いたシリコーンゴムの場合、硬化速度を高めるためには多量の架橋剤が必要とされるのが現状である。さらに、カーボンブラックは表面活性が強いため、架橋剤成分の吸着要因ともなるため、カーボンブラックの充填量を増加した場合に、架橋剤の増量のみで必要とされる架橋密度を得ることは難しく、さらに架橋剤を増量することによって、ゴム特性が低下してしまうという問題があった。

本発明は、上述したような課題に対処するため

によりゴム弾性体となるポリオルガノシロキサン組成物に、上記条件を満足するカーボンブラックおよび必要に応じて各種添加剤等を配合し、均一に分散させたものである。

本発明に用いられるカーボンブラックは、本発明の導電性を付与させるための充填剤として特徴となるものであり、本発明の根幹となるものである。このヨウ素吸着量が50mg/g以下で、かつDBP吸油量が200ml/100g以上のファーネスブラックは、比較的粒子径が大きく補強性は少ないものであり、かつ表面活性が弱いものである。上記した品質項目が意味するものは、以下の通りである。

すなわちヨウ素吸着量とは、比表面積の尺度となると共に、ストラクチャー(カーボン一次粒子の連鎖構造)の強さの指標ともなることが明らかにされている。本発明におけるファーネスブラックは、ヨウ素吸着量が50mg/g以下のもので、これは一般に用いられるカーボンブラックの140mg/g～300mg/gよりはるかに低い値であり、導電性を付与する目的では、従来対象外とされていた範囲

になされたもので、シリコーンゴム組成物に導電性を付与するためにカーボンブラックを配合する場合においても、適当な架橋速度と架橋密度を得ることを可能にした導電性シリコーンゴム組成物を提供することを目的とするものである。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段と作用)

本発明者は、前述の目的を達成すべく検討を重ねた結果、カーボンブラックとしてヨウ素吸着量が50mg/g以下であり、かつDBP(フタル酸ジブチル)吸油量が200ml/100g以上のものを用いることにより、上述の目的が達成されることを見出し、ここに本発明を成すに至った。

すなわち本発明は、カーボンブラックを含有する導電性シリコーンゴム組成物において、前記カーボンブラックは、ヨウ素吸着量が50mg/g以下で、かつDBP吸油量が200ml/100g以上のファーネスブラックであることを特徴としている。

本発明の導電性シリコーンゴム組成物は、基本的には常温または加熱等によって硬化させること

である。その理由としては、この特性要因のみでは、シリコーンに配合した場合、架橋に対する阻害は防げるものの、導電性を十分に付与することが困難となるためである。そこで、もう1つの品質項目として、本発明においては、DBP吸油量というカーボンブラックのストラクチャーの発達程度の指標を200ml/100g以上の値に規定している。この品質値は、通常のファーネスブラックにおける30ml/100g～140ml/100gよりはるかに高い値であり、補強性をゴム組成物に与える反面、極めて混練がしにくく、練られたコンパウンドが硬くなるため、通常は使用時の作業性の点から排除されていたものである。

しかしながら、このDBP吸油量規定による特性と上述のヨウ素吸着量50mg/g以下の限定を同時に満足させることにより、カーボンブラックのストラクチャーを構成する度合が緩和され、混合、混練等の強いせん断応力が加わると、容易にストラクチャーが破壊される。これは、その配合においてカーボンに対するせん断応力が著しく低いポリ

シロキサンベースポリマーとするシリコーン組成物においてのみ当てはまる現象と考えられる。

つまり、本発明の範囲のカーボンブラック（ファーネスブラック）は、表面活性が弱いために、架橋阻害要因となりにくく、ストラクチャーが高度に発達しているために、導電性能が十分に発揮され、しかもそのストラクチャーを構成する力が強いために、シリコーンゴムへの高充填が可能となるものである。

一方、本発明のシリコーンゴム組成物の主成分となるポリオルガノシロキサン組成物は、(a) ポリオルガノシロキサンベースポリマーと、(b) 硬化剤と、必要に応じて各種添加剤等を配合し、均一に分散させたものである。

このようなポリオルガノシロキサン組成物に用いられる各種成分のうち、(a) シリコーンベースポリマーと(b) 硬化剤とは、ゴム状弾性体を得るための反応機構に応じて適宜選択されるものである。その反応機構としては、①有機過酸化物加硫剤による架橋方法、②縮合反応による方法、

として用いられる。

(b) 成分の硬化剤である有機過酸化物の配合量は、(a) 成分のシリコーンベースポリマー 100重量部に対し0.05～15重量部の範囲が好ましい。有機過酸化物の配合量が0.05重量部未満では加硫が十分に行われず、15重量部を超えて配合してもそれ以上の格別な効果がないばかりか、得られたシリコーンゴムの物性に悪影響を与えることがあるからである。

また、上記②の縮合反応を適用する場合においては、(a) 成分のベースポリマーとしては両末端に水酸基を有するポリジオルガノシロキサンが用いられる。(b) 成分の硬化剤としては、まず架橋剤として、エチルシリケート、プロピルシリケート、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メチルトリス(メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン、メチルトリプロペノキシシラン等のアルコキシ型；メチルトリアセトキシシラン、

③付加反応による方法等が知られており、その反応機構によって、(a) 成分と(b) 成分すなわち硬化用触媒もしくは架橋剤との好ましい組合せが決まることは周知である。

すなわち、上記①の架橋方法を適用する場合においては、通常、(a) 成分のベースポリマーとしては、1分子中のケイ素原子に結合した有機基のうち、少なくとも2個がビニル基であるポリジオルガノシロキサンが用いられる。また、(b) 成分の硬化剤としては、ベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、クミル-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルペルオキシヘキサン、ジ-*t*-ブチルペルオキシド等の各種の有機過酸化物加硫剤が用いられ、特に低い圧縮永久歪みを与えることから、ジクミルペルオキシド、クミル-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルペルオキシヘキサン、ジ-*t*-ブチルペルオキシドが好ましい。なお、これらの有機過酸化物加硫剤は、1種または2種以上の混合物

ビニルトリアセトキシシラン等のアセトキシ型；メチルトリ(アセトンオキシム)シラン、ビニルトリ(アセトンオキシム)シラン、メチルトリ(メチルエチルケトキシム)シラン、ビニルトリ(メチルエチルケトキシム)シラン等、およびその部分加水分解物が例示される。また、ヘキサメチル-ビス(ジエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、テトラメチルジブチル-ビス(ジエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、ヘプタメチル(ジエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、ペンタメチル-トリス(ジエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、ヘキサメチル-ビス(メチルエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、テトラメチル-ビス(ジエチルアミノキシ)-モノ(メチルエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサンのような環状シロキサン等も例示される。このように、架橋剤はシランやシロキサン構造のいずれでもよく、またそのシロキサン構造は直鎖状、分岐状および環状のいずれでもよい。さらに、これらを使用する際には、1種類

に限定される必要はなく、2種以上の併用も可能である。

また、(b)成分の硬化剤のうち、硬化用触媒としては、鉄オクトエート、コバルトオクトエート、マンガンオクトエート、スズナフテネート、スズカプリレート、スズオレエートのようなカルボン酸金属塩；ジメチルスズジオレエート、ジメチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオレエート、ジフェニルスズジアセテート、酸化ジブチルスズ、ジブチルスズジメトキシド、ジブチルビス(トリエトキシシロキシ)スズ、ジオクチルスズジラウレートのような有機スズ化合物が用いられる。

(b)成分の硬化剤のうち、上記架橋剤の配合量は(a)成分のベースポリマー100重量部に対し0.1~20重量部が好ましい。架橋剤の使用量が0.1重量部未満では、硬化後のゴムに十分な強度が得られず、また20重量部を超えると得られるゴムが脆くなり、いずれも実用に耐え難たい。また、

素量で1~1000ppmの範囲となる量が好ましい。硬化用触媒の配合量が白金元素量として1ppm未満では、十分に硬化が進行せず、また1000ppmを超えても特に硬化速度の向上等が期待できない。また、架橋剤の配合量は、(a)成分中のアルケニル基1個に対し、架橋剤中のケイ素原子に結合した水素原子が0.5~4.0個となるような量が好ましく、さらに好ましくは1.0~3.0個となるような量である。水素原子の量が0.5個未満である場合は、組成物の硬化が十分に進行せずに、硬化後の組成物の硬さが低くなり、また水素原子の量が4.0個を超えると硬化後の組成物の物理的性質と耐熱性が低下する。

以上のような各種の反応機構において用いられる(a)成分のベースポリマーとしてのポリオルガノシロキサンにおける有機基は、1価の置換または非置換の炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基のようなアルキル基、フェニル基のようなアリール基、 β -フェニルエチル基、 β -フェニ

ル化水素基のようなアラルキル基等の非置換の炭化水素基や、クロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等の置換炭化水素基が例示される。なお、一般的にはメチル基が合成のしやすさ等から多用される。

硬化用触媒の配合量は(a)成分のベースポリマー100重量部に対し0.01~5重量部が好ましい。これより少ない量では硬化用触媒として不十分であって、硬化に長時間を要し、また空気との接触面から遠い内部での硬化が不良となる。他方、これよりも多い場合には、保存安定性が低下してしまう。より好ましい配合量の範囲としては、0.1~3重量部の範囲である。

上記③の付加反応を適用する場合の(a)成分のベースポリマーとしては、上記①におけるベースポリマーと同様なものが用いられる。また、(b)成分の硬化剤としては、硬化用触媒として、塩化白金酸、白金オレフィン錯体、白金ビニルシロキサン錯体、白金黒、白金トリフェニルホスフィン錯体等の白金系触媒が用いられ、架橋剤として、ケイ素原子に結合した水素原子が1分子中に少なくとも平均2個を超える数を有するポリジオルガノシロキサンが用いられる。

(b)成分の硬化剤のうち、硬化用触媒の配合量は、(a)成分のベースポリマーに対し白金元

本発明の導電性シリコンゴム組成物においては、上記硬化機構およびポリシロキサンベースポリマーは特に限定されないが、導電特性の点からは③の付加反応、または①の有機過酸化物加硫によるものが好ましく、またポリシロキサンベースポリマーの重合度は1000以上のもの、いわゆるミラブル型と称するものが好ましい。これは、混合時のせん断応力が適度であるために、配合によって前述の効果がより発揮されるものと推察される。

また、ファーネスブラックの配合量は、ポリシロキサンベースポリマーの重合度と得られるシリコンゴム組成物の特性により任意に選ばれるものであり、特に限定はされないが、一般にはポリシロキサンベースポリマー100重量部に対し10~500重量部、好ましくは10~200重量部の範囲で

用いられる。

なお、上記シリコーンゴム組成物には、充填剤、顔料、耐熱性向上剤、難燃剤等を随時付加的に配合してもよく、本発明の効果を損なわない範囲で他のポリオルガノシロキサンを併用してもよい。このようなものとしては、通常、煙霧質シリカ、沈澱法シリカ、けいそう土等の補強性充電剤、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化セリウム、マイカ、クレイ、グラファイト、炭酸亜鉛、炭酸マンガン、水酸化セリウム、ガラスビーズ、ポリジメチルシロキサン、アルケニル基含有ポリシロキサン等が例示される。

(実施例)

以下、本発明の実施例について説明する。なお、以下の文中における「部」は、全て「重量部」を示すものとする。

実施例 1

末端がトリメチルシリル基で閉塞され、メチルビニルシロキサン単位を0.15モル%含有するポリジメチルシロキサン（重合度約6000）100部に對

して、カーボンブラックとしてヨウ素吸着量が48mg/gで、DBP吸油量が210ml/100gのファーネスブラックAを、第1表に示すように40部の割合でニーダーに仕込み、混練を行いコンパンドがまとまってから取出した。

次いで、これに架橋剤として、2,5-ジメチル-2,5-ジ-1-ブチルパーオキシヘキサンを1部に混合してシリコーンゴム組成物を調整した。

また、本発明との比較として、ヨウ素吸着量が800mg/gで、DBP吸油量が180ml/100gのカーボンブラック（ファーネスブラックB）と、ヨウ素吸着量が30mg/gで、DBP吸油量が140ml/100gのカーボンブラック（ファーネスブラックC）とをそれぞれ用いて、第1表に示すように、上記実施例のシリコーンゴム組成物と同様にして、比較用の試料組成物（比較例1および比較例2）をそれぞれ調整した。

このようにして得た各シリコーンゴム組成物をそれぞれ用いて、加硫速度と得られたゴムの各種特性を以下に示す方法により評価した。

第 1 表

		実施例 1	比較例		備 考	
			1	2		
組 成 比 （ 部 ）	ビニル基含有 ポリシロキサン	100	100	100	I吸着量	DBP吸油量
	カーボン ブラック	A	40	—	48mg/g	210ml/100g
		B	—	40	800mg/g	180ml/100g
		C	—	—	30mg/g	140ml/100g
	架橋剤	1	1	1		
	T10	20秒	2分10秒	1分40秒		
	T90	1分30秒	7分40秒	4分50秒		
	引張強さ (kgf/cm ²)	56	27	28		
	伸び(%)	580	120	340		
	体積抵抗率 (Ω・cm)	3×10 ⁴	2×10 ²	9×10 ⁹		

加硫速度については、レオメータ（モンサント社製）を用いて、170℃にて加硫速度を最大トルク値の10%トルク・T10と、同90%トルクT90を示した時間で評価した。なお、T値は長いほど加硫阻害が生じていることを示す。

また、これらのコンパウンドを2mm厚シートとして、170℃、10分間の条件でプレス加硫を行った後、二次加硫として200℃、4時間の条件であと加硫を行い、常温に戻しそれぞれシリコーンゴムシートを得た後、JIS K 6301による引張試験にて引張強さおよび伸びを測定し、さらに1mm厚のシートを上記方法と同様にして作製し、体積抵抗率を測定した。

それらの結果を併せて第1表に示す。

（以下余白）

実施例 2

25℃における粘度が3000cPの両末端がジメチル
ビニルシリル基で閉塞されたポリジメチルシロキ
サンベースオイル 100部に、実施例 1 で用いたフ
ァーネスブラック A 30部と、白金重量として2%の
塩化白金酸のイソプロピル溶液（触媒）を 0.5部
および両末端がトリメチルシリル基で閉塞され、
25℃における粘度が20cSt のメチルハイドロジェ
ンポリシロキサン（架橋剤） 1.0部とを混合し、
均一に分散させてシリコーンゴム組成物を調整し
た。 また、比較例 3 および 4 として、カーボン
ブラックをファーネスブラック B および C に変更
する以外は同様にして、それぞれシリコーンゴム
組成物を調整した。

このようにして得た各シリコーンゴム組成物を
それぞれ用いて、実施例 1 と同様にして加硫速度
と得られたゴムの各種特性を評価した。

それら結果を第 2 表に示す。

（以下余白）

第 2 表

		実施例	比較例	
		2	3	4
組成 比 (部)	ビニル基含有 ポリシロキサン	100	100	100
	カーボン ブラック	A	30	—
		B	—	30
		C	—	—
	架橋剤	1	1	1
	触媒	0.5	0.5	0.5
T10		30秒	加流せず	2分40秒
T90		1分40秒	“	7分10秒
引張強さ (kgf/cm ²)		42	“	32
伸び(%)		460	“	720
体積抵抗率 (Ω・cm)		1.2×10 ¹¹	“	3.0×10 ¹³

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明の導電性シリコー
ンゴム組成物によれば、従来のカーボンブラック
配合のシリコーンゴム組成物において問題となっ
ていた架橋速度の低下が少なく、適切な架橋速度
および導電性を付与されたものが得られる。

出願人 東芝シリコーン株式会社
代理人 弁理士 須山 佐 一
（ほか 1 名）

手続補正書（自発）

平成 2 年 8 月 2 4 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示
特願平 2 - 1 1 3 4 2 4 号
2. 発明の名称
導電性シリコーンゴム組成物
3. 補正をする者
事件との関係・特許出願人
東芝シリコーン株式会社
4. 代 理 人 〒 101
東京都千代田区神田多町 2 丁目 1 番地
神田東山ビル 電話 03 (254) 1039
(7784) 弁理士 須山 佐 一
5. 補正の対象
明細書の発明の詳細な説明の欄

方式 関
審査

特許庁
2. 8. 27
出願 係

6. 補正の内容

明細書第1頁19行目の

「硬化してリコーンゴム」を

「硬化してシリコーンゴム」と補正する。

以上